

Process for the free-radical polymerisation of acrylic monomers

Patent number: DE3305727
Publication date: 1984-08-23
Inventor: MATSUOKA NAOKI (JP); MATSUMOTO HIROSHI (JP);
HORI YUTAKA (JP); MIKI YOSHIO (JP); SANO KENJI
(JP); IJICHI ICHIRO (JP)
Applicant: NITTO ELECTRIC IND CO (JP)
Classification:
- **International:** C08F20/00; C08F2/02; C08F220/14; C08F220/18
- **European:** B01J19/20
Application number: DE19833305727 19830218
Priority number(s): DE19833305727 19830218

Report a data error here

Abstract of DE3305727

A process for the polymerisation of acrylic monomers is demonstrated. In the process, a reactor is used which in general is designed as a screw extruder with temperature control devices. Acrylic monomers having a viscosity of 10 poise or less at room temperature are continuously fed to the reactor. The acrylic monomers are continuously conveyed through the reactor and moved in the reactor by the screw, so that the acrylic monomers come into contact with continuously renewed surfaces within the reactor. The temperature in the reactor is adjusted in two or more zones within the reactor, in order to increase the viscosity of the acrylic monomers in the reactor by rapid polymerisation within an inlet surface, whereupon the polymerisation is then allowed to proceed in one or further surfaces of the reactor at a prescribed conversion rate. The polymerised products are then continuously removed from the reactor.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 33 05 727.3
㉑ Anmeldetag: 18. 2. 83
㉒ Offenlegungstag: 23. 8. 84

⑤ Int. Cl. 3:
C08 F 20/00
C 08 F 2/02
C 08 F 220/14
C 08 F 220/18

DE 3305727 A1

㉗ Anmelder:
Nitto Electric Industrial Co., Ltd., Ibaraki, Osaka, JP

㉘ Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 8000 München

㉙ Erfinder:
Matsuoka, Naoki; Matsumoto, Hiroshi; Hori, Yutaka;
Miki, Yoshio; Sano, Kenji; Ijichi, Ichiro, Ibaraki,
Osaka, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Radikalpolymerisation von Acrylmonomeren

Es wird ein Verfahren zum Polymerisieren von Acrylmonomeren gezeigt. Bei dem Verfahren wird ein Reaktor, der im allgemeinen als Schneckenextruder mit Temperaturkontrollvorrichtungen ausgebildet ist, verwendet. In den Reaktor werden kontinuierlich Acrylmonomere mit einer Viskosität von 10 Poise oder weniger bei Raumtemperatur eingegeben. Die Acrylmonomeren werden kontinuierlich durch den Reaktor gefördert und durch die Schnecke im Reaktor bewegt, wodurch die Acrylmonomeren kontinuierlich erneuerte Oberflächen innerhalb des Reaktors berühren. Die Temperatur im Reaktor wird in zwei oder mehr Zonen innerhalb des Reaktors eingestellt, um die Viskosität der Acrylmonomeren im Reaktor durch schnelle Polymerisation innerhalb einer Eingangsfläche zu erhöhen, worauf man dann die Polymerisation in einer oder weiteren Flächen des Reaktors mit einer vorgeschriebenen Umwandlungsrate ablaufen läßt. Die polymerisierten Produkte werden dann kontinuierlich aus dem Reaktor entfernt.

DE 3305727 A1

- 1 -

NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD., OSAKA/JAPAN

Verfahren zur Radikalpolymerisation von Acrylmono-
meren

P A T E N T A N S P R Ü C H E

①. Verfahren zur Radikalpolymerisation von Acryl-
monomeren, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
dass man folgende Stufen durchführt:

5 (a) Zurverfügungstellen eines Reaktors mit
Temperaturkontrollvorrichtungen;

10 (b) kontinuierliches Einführen von Acryl-
monomeren mit einer Viskosität von 10 Poise oder
weniger bei Raumtemperatur in den Reaktor;

5 (c) kontinuierliches Fördern der zugeführten Acrylmonomeren durch den Förderkurs des Reaktors, wobei das zugeführte Acrylmonomere kontinuierlich mit erneuerten Oberflächen des Reaktors in Berührung kommt;

10 (d) Kontrollieren der Temperatur der in den Reaktor eingebrachten Monomeren derart, dass die Viskosität der in den Reaktor eingebrachten Monomeren durch schnelle Polymerisation der Acrylmonomeren in einer Anfangsfläche des Reaktors erhöht werden kann und die Polymerisation dann in einer zweiten Fläche des Reaktors mit einer vorgeschriebenen Umwandlungsrate ablaufen kann; und

15 (e) kontinuierliches Gewinnen des Polymerisationsproduktes aus dem Reaktor.

20 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor ein Einschneckenextruder ist.

25 3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor ein Doppelschneckenextruder ist.

30 4. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Einschneckenextruder-Reaktor eine in einem Zylinder (1) vorgesehene Schnecke (5) aufweist, wobei durch die Drehung der Schnecke das Acrylmonomere durch den Reaktor auf

dem Förderkurs bewegt wird.

5. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Entfernung zwischen
5 dem Aussenteil der Schnecke (5) und dem Innendurch-
messer des Zylinders (1) 0,5 bis 2 mm beträgt.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass in den Reaktor ein Initia-
10 tor in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-Teil pro
100 Gew.-Teilen des Acrylmonomeren zugegeben wird.
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass in den Reaktor weitere
15 Additive in einer Menge von 25 Gew.-Teilen oder
weniger pro 100 Gew.-Teilen des Acrylmonomeren zu-
gegeben werden.
8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Temperatur der Acryl-
20 monomeren im Reaktor im Bereich von 40 bis 180°C
aufrechterhalten wird.
9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Temperatur der Acryl-
25 monomeren im Reaktor im Bereich von 60 bis 150°C
gehalten wird.
10. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die vorgeschriebene Umwand-
30 lungsrate im Bereich von 93 bis 99 % liegt.

11. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Entfernung zwischen
dem Aussenteil der Schnecke und dem Innendurchmes-
ser des Zylinders 0,5 bis 2 mm beträgt.
12. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass der Initiator ein Redox-
Initiator ist.
13. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Temperatur am Eingangs-
raum des Reaktors 40 bis 120°C und die Temperatur
in dem zweiten Raum des Reaktors 60 bis 150°C be-
trägt.

5

10

15

20

25

30

NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD., OSAKA/JAPAN

Verfahren zur Radikalpolymerisation von Acrylmonomeren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Radikalpolymerisation von Acrylmonomeren.

5 Bei der Radikalpolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren wird die Polymerisation in Emulsion oder Suspension, in Lösung oder als Substanzpolymerisation durchgeführt. Die Emulsions- oder Suspensionspolymerisation hat den Nachteil, dass man wegen der Verunreinigung durch Emulgiermittel oder
10 Dispergiermittel praktisch keine reinen Polymeren erhalten kann. Bei der Gewinnung der Polymeren aus der

Emulsion oder Suspension sind darüber hinaus erhebliche Kosten durch den Zeit- und Energieaufwand zum Verdampfen des Wassers erforderlich. Die Lösungspolymerisation hat den Nachteil, dass Probleme hinsichtlich der Umweltverschmutzung vorliegen und dass die Kosten wegen der Verwendung von grossen Mengen an Lösungsmitteln erheblich sind. Bei der Gewinnung der Polymeren, die durch Lösungspolymerisation erhalten wurden, treten darüber hinaus die gleichen Probleme auf wie bei der Emulsions- und Suspensionspolymerisation.

Die Substanzpolymerisation kennt die vorgenannten Probleme nicht und ist deshalb technisch besonders vorteilhaft. Substanzpolymerisationsverfahren werden beispielsweise in den US-PSen 2 530 409, 2 745 824 und 2 931 793 beschrieben. Bei der Substanzpolymerisation besteht aber das Problem, dass die Polymerisation ausser Kontrolle geraten kann, weil man die Reaktions-temperatur wegen der Viskositätserhöhung, die bei einem schnellen Fortgang der Polymerisation eintritt, nur schwer kontrollieren kann. Deshalb ist die Substanzpolymerisation solcher Monomeren gefährlich. Ausserdem ist es auch schwierig, die Molekulargewichtsverteilung zu kontrollieren und die Bildung von Nebenprodukten, wie Gele und Abbauprodukte, zu verhindern. Deshalb bekommt man in der Praxis keine homogenen Produkte und bei der Weiterverarbeitung der Polymeren treten in den Weiterverarbeitungsstufen aufgrund der Nebenprodukte Schwierigkeiten auf.

Es ist bekannt, dass man die Substanzpolymerisation

bis zu einem verhältnismässig hohen Umwandlungspunkt,
im Vergleich zu anderen ethylenisch ungesättigten
Monomeren, kontrollieren kann. Deshalb wird die Sub-
stanzpolymerisation von Styrol seit langem technisch
5 angewendet. Bei den meisten technischen Verfahren
wird monomeres Styrol bis zu einem Umwandlungsgrad
von 30 bis 70 % in einem Vorpolymerisationsreaktor,
der in Kesselform vorliegt, polymerisiert und die
restlichen Monomeren werden dann entfernt und ergeben
10 Endprodukte oder die Vorpolymerisationsprodukte wer-
den in einen Extruder eingeführt und dort unter mil-
den Bedingungen einer weiteren Polymerisationsreak-
tion unterworfen, bis zu einem Umwandlungsgrad von
95 bis 96 %.

15 Die Substanzpolymerisation von Acrylmonomeren kann
man jedoch nach den vorerwähnten Polymerisations-
verfahren für Styrol nicht befriedigend durchführen,
weil man die Temperatur der Polymerisationsreaktion
20 bei Acrylmonomeren wegen der grossen Reaktionswärme
nicht ohne Schwierigkeiten überwachen kann. Deshalb
ist die Substanzpolymerisation von Acrylmonomeren
bisher in der Praxis nicht durchgeführt worden.

25 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur tech-
nischen Radikalpolymerisation von Acrylmonomeren
in Substanz zu zeigen. Verbunden mit dieser Aufgabe
ist es, ein Verfahren zu zeigen, mit dem man konti-
nuierlich radikal Acrylmonomere in Substanz polymeri-
30 sieren kann und wobei man den schnellen Viskositäts-
anstieg aufgrund der während der Polymerisation

entwickelten Wärme nutzen kann.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur radikalen Substanzpolymerisation von Acrylmonomeren, bei dem
5 ein Rohmaterial für die Substanzpolymerisation aus Acrylmonomeren mit einer Viskosität von 10 Poise oder weniger bei Normaltemperatur (d.h. bei etwa 20 bis 30°C) kontinuierlich in einen Reaktor eingeführt wird und dann kontinuierlich auf einem Förderkurs, der mit
10 Temperaturüberwachungseinrichtungen ausgerüstet ist, gefördert wird, wodurch die Mischung in Kontakt mit erneuerten Oberflächen des Reaktors kommt und die Temperatur derart kontrolliert wird, dass die Viskosität des Materials durch eine schnelle Polymerisation
15 des Acrylmonomeren in der ersten Hälfte des Kurses erhöht werden kann, und die Polymerisation dann mit einem vorgeschriebenen Umwandlungsgrad in der zweiten Hälfte des Kurses verläuft, worauf man dann kontinuierlich die Substanzpolymerisate aus dem Reaktor gewinnt.
20

Die Figur stellt eine Schnittansicht dar und beschreibt einen Einschneckenextruder, der zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens verwendet wird.
25

Das Radikalpolymerisationsverfahren gemäss der Erfindung wird nachfolgend anhand der Figur erläutert.

In der Figur bedeutet 1 einen Zylinder, an dessen
30 Ende ein Speisetrichter 2 zur Aufnahme einer Mischung der Rohmaterialien vorgesehen ist. Am anderen Ende des

Zylinders ist eine Öffnung 3 zur Gewinnung der Polymerisationsprodukte vorgesehen. Eine Anzahl von Schnecken 5 ist auf einer Welle 4, die im Zylinder 1 rotiert, ausgebildet. Die Schnecken 5 mischen die Mischung der Ausgangsmaterialien, die im Speisetrichter 2 eingeführt werden und fördern diese vorwärts. Zwischen den Schnecken 5 und dem Zylinder 1 kann für das gute Durchmischen der Mischung ein Spalt vorgesehen sein. Im allgemeinen ist ein Spalt von 0,5 bis 2 mm geeignet. Längs der Längsrichtung des Zylinders 1 sind Wärmekontrollvorrichtungen 6, 7, 8 und 9 vorgesehen, welche die jeweiligen Teile des Extruders auf einer geeigneten Temperatur halten. Der Zylinder 1 kann über seine gesamte Längsrichtung gleichmässig erwärmt werden, wie dies in den nachfolgenden Beispielen beschrieben wird.

In den Extruder wird ein Rohmaterial für die Substanzpolymerisation aus Acrylmonomeren mit einer Viskosität von 10 Poise oder weniger bei Raumtemperatur (etwa 20 bis 30°C) kontinuierlich in einer gewünschten Rate durch den Speisetrichter 2, vorzugsweise nachdem man zuvor mit Stickstoff gespült hat, eingeführt. Das Rohmaterial wird durch die Drehung der Schnecken 5 gemischt und vorwärts gefördert, wodurch das Rohmaterial mit neuen Oberflächen des Extruders bzw. des Reaktors in Berührung kommt. Um die Viskosität des Rohmaterials innerhalb der ersten Hälfte auf dem Förderkurs, der als a in der Figur bezeichnet wird, durch schnelle Polymerisation zu erhöhen, wird durch die Wärmekontrollvorrichtungen 6 und 7 die Temperatur im Zylinder 1

eingestellt, dass das Rohmaterial allmählich in den Zonen a_1 und a_2 und stärker in der Zone a_3 erwärmt wird, so dass die Polymerisationsreaktion des Rohmaterials unmittelbar in der Zone a_3 beginnen kann und sehr schnell in der gleichen Zone abläuft. Durch Änderungen in Abhängigkeit mit der Zersetzungstemperatur des verwendeten Radikalpolymerisationsinitsiators, werden die Temperaturen in den Zonen a_1 und a_2 vorzugsweise auf 40 bis 120°C und in der Zone a_3 vorzugsweise auf 60 bis 150°C eingestellt, und die Temperatur in den Zonen a_1 und a_2 ist gleich oder niedriger als die Temperatur in der Zone a_3 .

Das polymerisierte Material mit einer erhöhten Viskosität wird dann in die zweite Hälfte des Förderkurses (d.h. die Zone b im Zylinder 1) gefördert, wo das Material weiter unter Erneuerung der Oberfläche gefördert wird und die Temperaturüberwachung (vorzugsweise auf 100 bis 180°C) durch die Wärmekontrollvorrichtungen 8 und 9 erfolgt, so dass die Polymerisationsreaktion bis zu einem gewünschten Umwandlungsgrad (von etwa 93 bis 99 Gew.%) ablaufen kann. Die polymerisierten Produkte werden dann aus der Öffnung 3 entnommen.

Obwohl in der vorliegenden Figur die Welle 4 überall einen gleichmässigen Durchmesser hat, ist es auch möglich, den Durchmesser von Teil zu Teil zu variieren, um durch die Veränderung der geförderten Rohmaterialmenge oder des polymerisierten Materials die Reaktion zu kontrollieren.

Im vorliegenden Falle wurde ein Einschneckenextruder als Reaktor verwendet. Ein Doppelschneckenextruder kann erfindungsgemäss aber ebenfalls für die Polymerisation verwendet werden. Bei Verwendung eines Doppelschneckenextruders können die Schnecken entweder in gleicher oder in entgegengesetzten Richtungen rotieren. Auch in diesem Fall beträgt der Spalt zwischen dem Zylinder und den Schnecken vorzugsweise etwa 0,5 bis 2 mm. Der Spalt zwischen den beiden Schnecken beträgt vorzugsweise etwa 0,5 bis 2 mm. Im allgemeinen beträgt der Geschwindigkeitsgradient bei den erfindungsgemäss verwendeten Extrudern $\frac{1}{r} \times (\text{Verhältnis des Umfangs zum Durchmesser } (\pi)) \times (\text{Anzahl der Drehung}) \times (\text{Aussendurchmesser der Schnecke/Spalt zwischen Zylinder und Schnecke})$ vorzugsweise nicht weniger als 1.000/min und insbesondere 3.000 bis 50.000/min. Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann man ausser einem Extruder der vorerwähnten Art jeden Reaktor verwenden, vorausgesetzt dass er in der Lage ist, seinen Inhalt kontinuierlich unter Erneuerung der Oberflächen zu fördern und dass er über seine gesamte Länge mit Temperaturkontrollvorrichtungen versehen ist. Der Ausdruck "Erneuerung der Oberfläche" bedeutet, dass neue Reaktoroberflächen mit seinem Inhalt in Berührung kommen. Die Oberflächenerneuerung ermöglicht es, unerwünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken und zwar aufgrund des wirksamen Wärmeaustausches zwischen den Reaktoroberflächen und dessen Inhalt.

Beim vorerwähnten erfindungsgemässen Verfahren ist die Viskositätserhöhung (wenigstens 100 Poise) des

polymerisierten Materials in der ersten Hälfte des Durchgangs innerhalb des Zylinders ein Schlüsselfaktor, um eine stabile Förderung des Materials zu gewährleisten und gleichzeitig, um dessen Temperatur zu kontrollieren. Bei dem für die Erfindung verwendeten Reaktor (z.B. einem Schneckenextruder der vorerwähnten Art) kann dessen Inhalt leicht in stabiler Weise gefördert werden, wenn in Längsrichtung des Zylinders keine Viskositätsänderung eintritt. Wenn jedoch in der Längsrichtung des Zylinders ein grosser Viskositätsgradient vorliegt und die Viskosität des Inhalts verhältnismässig niedrig über eine lange Distanz in dem Zylinder ist, dann kann der Inhalt nicht in stabiler Weise gefördert werden, weil die Schrauben leer laufen und daher ein Nullstrom oder ein Rückwärtsstrom des Inhalts eintreten kann. Infolgedessen muss der Inhalt einen geringen Viskositätsgradienten über eine möglichst lange Entfernung auf dem Förderkurs haben.

Wie schon erwähnt, besteht bei der Polymerisationsreaktion von Acrylmonomeren die Tendenz, dass diese sehr schnell abläuft und dadurch eine Viskositätserhöhung verursacht wird. Diese Viskositätserhöhung kann ein Hindernis bei der Substanzpolymerisation von Acrylmonomeren sein. Beim erfindungsgemässen Verfahren wird dagegen diese Neigung der Acrylmonomeren ausgenutzt. Das bedeutet, dass beim erfindungsgemässen Verfahren die Viskosität des Rohmaterials innerhalb weniger Minuten durch eine schnelle Polymerisation in der ersten Hälfte des Förderdurchgangs zu einem solchen Grad, wie er zur Erzielung einer stabilen Förderung erforderlich

ist, erhöht werden kann, selbst wenn das Rohmaterial aus Acrylmonomeren mit einer Viskosität von 10 Poise oder weniger besteht. Darüber hinaus kann die Temperatur des Materials in eng unterteilten Flächen im Laufe des Durchgangs des Materials überwacht werden, weil die Förderung unter "Oberflächenerneuerung" erfolgt. Man kann auf diese Weise die Polymerisationsreaktion gut überwachen und es besteht keine Gefahr, dass sie ausser Kontrolle gerät.

Im allgemeinen beträgt die Polymerisation, wie sie für eine stabile Förderung des Materials benötigt wird, 100 bis einige Tausend Poise, obwohl sie von der Art und der Grösse des Reaktors, der Art des Acrylmonomeren, den gewünschten Eigenschaften der polymeren Produkte und ergleichen abhängt. Selbstverständlich kann die schnelle Polymerisation auch in einer Zone a_2 anstelle der Zone a_3 des in der Figur gezeigten Zylinders durchgeführt werden.

Bei der bisherigen Lösungspolymerisation von Acrylmonomeren, die durch die Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln kontrolliert wurde, waren lange Zeiten von 1 bis 10 Stunden erforderlich, um einen Umwandlungsgrad zu erzielen, der dem vorerwähnten Viskositätsgrad entspricht.

Die beim erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Ausgangsmaterialien können flüssig sein und eine Viskosität von 10 Poise oder weniger bei Normaltemperatur (20 bis 30°C) haben. Dazu gehören Acrylmonomere, wie

beispielsweise Alkylester von Acryl- und Methacrylsäure und deren Derivate. Die Rohmaterialien können Radikalpolymerisationsinitiatoren, Molekulargewichtsregler, etc., sowie weitere ethylenisch ungesättigte Monomere, die mit Acrylmonomeren copolymerisierbar sind, enthalten. Beispiele für solche ethylenisch ungesättigte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Styrol, Vinylacetat, Acrylnitril und dergleichen. Die ethylenisch ungesättigten Monomeren können in Mengen von bis zu etwa 50 Gew.% vorliegen.

Beispiele für erfindungsgemäss geeignete Radikalpolymerisationsinitiatoren sind organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, Kumolhydroperoxid, Di-t-butylperoxid und Lauroylperoxid; Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril und dergleichen. Die Menge des verwendeten Initiators beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-Teil pro 100 Gew.-Teilen der Monomeren. Man kann auch Redox-Initiatoren, die bei niedrigen Temperaturen Radikale erzeugen, verwenden. Wendet man Redox-Initiatoren an, dann wird zusammen mit diesen ein Reduktionsmittel, wie Dimethylanilin oder Triethylamin, verwendet. Beispiele für Molekulargewichtsregler bei der vorliegenden Erfindung sind Kettenübertragungsmittel, wie Thioglykol, Thioglykolsäure, Laurylmercaptan und Decylmercaptan.

Um den erfindungsgemäss erhaltenen Substanzpolymerisationsprodukten gewünschte Eigenschaften zu verleihen, kann man den Rohmaterialien weiterhin geringe Mengen an Lösungsmitteln, Weichmachern, Polymeren und

dergleichen zusetzen. Die Gesamtmenge solcher Additive liegt vorzugsweise bei weniger als 25 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen Monomeren.

5 Die Radikalpolymerisationsinitiatoren und die Molekulargewichtsregler können den Ausgangsmaterialien vor deren Umsetzung zugegeben werden. Ebenso ist es möglich, solche Additive der Mischung, nachdem diese in einen Reaktor eingegeben wurde, zuzugeben. Wendet
10 man beispielsweise einen Reaktor der in der Figur gezeigten Art an, so kann man durch einen Ein- bzw. Auslass 10, der in der Zone a_3 vorgesehen ist, diese Additive zugeben. In der Figur bedeutet 11 einen Auslass für während der Polymerisationsreaktion frei-
15 gewordene Gase oder einen Einlass für weitere gewünschte Additive.

Bei der kontinuierlichen Polymerisation der vorbeschriebenen Art kann man die Temperatur der jeweiligen
20 Teile des Reaktors, je nach der Art der Monomeren und der verwendeten Polymerisationsinitiatoren, der Menge des durch die jeweiligen Teile hindurchlaufenden Inhalts und dergleichen, überwachen. Die Temperatur der Ausgangsmaterialien (oder des Reaktorinhalts)
25 wird so kontrolliert, dass sie im allgemeinen bei 40 bis 180°C und vorzugsweise 60 bis 150°C liegt. Insbesondere muss man die Heiztemperatur in der Zone, in welcher das Ausgangsmaterial schnell polymerisiert und seine Viskosität sich erhöht, nach der Art und
30 Menge der Polymerisationsinitiatoren, der Bauart des verwendeten Reaktors und den Förderbedingungen

einstellen. Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren durch Substanzpolymerisation erhaltenen Produkte haben im allgemeinen einen Umwandlungsgrad von 93 bis 99 %, d.h. dass sie zu 93 bis 99 % polymerisiert sind.

5

Wie schon erwähnt, wird es durch das erfindungsgemässe Verfahren möglich, auch Acrylmonomere durch Substanzpolymerisation zu gewinnen. Darüber hinaus erhält man homogene Substanzpolymerisationsprodukte mit einer verhältnismässig kleinen Molekulargewichtsverteilung und einem verminderten Gehalt an Nebenprodukten, wie Gelen und Abbauprodukten, und man kann die Polymeren kontinuierlich erhalten.

10

In den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung beschrieben. Alle Teile und Prozentsätze sind dabei auf das Gewicht bezogen.

15

20

Beispiel 1

25

30

Eine kontinuierliche Substanzpolymerisation wurde unter Verwendung einer Mischung aus 50 Teilen Methylmethacrylat, 50 Teilen Ethylacrylat und 0,15 Teilen Azobisisobutyronitril, die eine Viskosität von 0,6 Centipoise bei 25°C hatte, durchgeführt. Die Polymerisationsreaktion wurde in einem Einschneckenextruder, wie er in der Figur gezeigt wird, mit einem Aussenschneckendurchmesser von 50 mm, einer Zylinderlänge von 1.000 mm, einem Spalt zwischen dem Zylinder und

der Schneckenkante von 1 mm und einem Geschwindigkeitsgradienten von 7,850/min durchgeführt. Die Mischung wurde dem Extruder in einer Rate von 50 cm³/min unter Stickstoffverdrängung zugeführt und die Temperatur im Zylinder wurde über dessen gesamte Länge auf 100°C gehalten.

Man erhielt Substanzpolymerisationsprodukte mit einem Umwandlungsgrad von 98,9 %. Das Produkt hatte ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (\bar{M}_w) von 400.000 und ein Zahlenmittelmolekulargewicht (\bar{M}_n) von 55.000, so dass das Verhältnis von \bar{M}_w/\bar{M}_n 7,3 betrug. Dies zeigt, dass das Produkt eine verhältnismässig kleine Molekulargewichtsverteilung aufweist und somit homogen ist.

Beispiel 2

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde eine kontinuierliche Substanzpolymerisation durchgeführt, wobei man eine Mischung aus 90 Teilen n-Butylacrylat, 10 Teilen Styrol, 0,7 Teilen 2-Hydroxyethylacrylat und 0,1 Teilen Benzoylperoxid mit einer Viskosität von 0,9 Centipoise bei 25°C verwendete. Bei dieser Polymerisationsreaktion wurde ein Doppelschneckenextruder (Selbstreinigungstyp) mit einem Aussendurchmesser der Schnecken von 40 mm, einer Zylinderlänge von 1.000 mm, einem Spalt zwischen dem Zylinder und den Schneckenkanten von 0,5 mm und einem Geschwindigkeitsgradienten von 5.000/min verwendet. Die Mischung wurde in den

Extruder in einer Rate von 50 cm³/min unter Stickstoffverdrängung zugeführt und die Temperatur des Zylinders wurde über dessen gesamte Länge bei 90°C gehalten.

5

Man erhielt ein Substanzpolymerisationsprodukt mit einem Umwandlungsgrad von 96,3 %. Das Produkt hatte ein \bar{M}_w von 530.000, ein \bar{M}_n von 65.000 und das Verhältnis \bar{M}_w/\bar{M}_n betrug somit 8,2. Dies zeigt, dass das Produkt eine verhältnismässig kleine Molekulargewichtsverteilung hat und somit homogen ist.

10

Die Erfindung wurde ausführlich hinsichtlich spezieller Ausführungsformen beschrieben, jedoch ist es für den Fachmann offensichtlich, dass zahlreiche Änderungen und Modifizierungen möglich sind, ohne vom Geist und Umfang der Erfindung abzuweichen.

15

20

25

30



Int. Cl.³:

C 08 F 20/00

Anmeldetag:

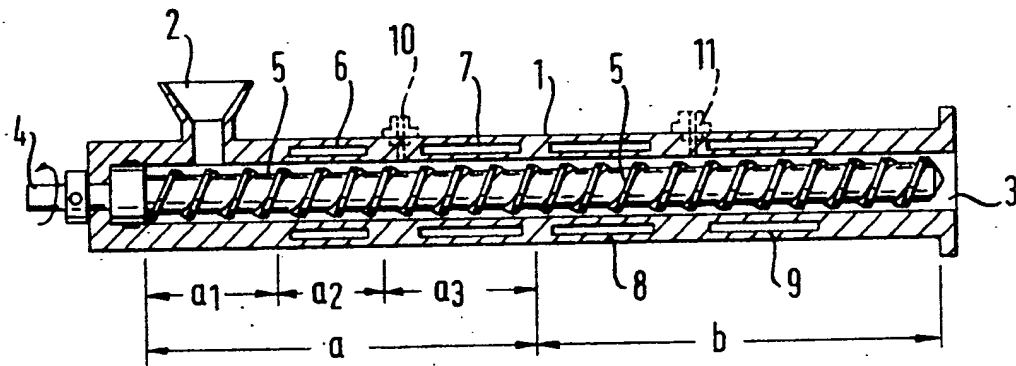
18. Februar 1983

Offenlegungstag:

23. August 1984

-19-

P 33 05 727, 3-44



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.